

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(Н И У « Б е л Г У »)**

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИИ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра материаловедения и нанотехнологий

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

Диссертация на соискание академической степени магистра

Направление подготовки

150100.68 Материаловедение и технологии материалов,
магистерская программа «Конструкционные наноматериалы»

2 курса

Темербулатова Наргиза Талгатовна

Научный руководитель:

Профессор кафедры материаловедения и
нанотехнологий

Назарова М. Ю.

Рецензент:

Д. ф.-м. н.

Иванов М. Б.

Белгород 2016

Содержание

Обозначения и сокращения

Введение	4
Глава 1. Аналитический обзор	7
1.1 Общие сведения о техногенных неорганических материалах металлургического производства	7
1.2 Теоретические представления о строении вяжущих систем	24
1.3 Структура C-S-H	28
Глава 2. Основные методики исследования вяжущих систем	37
2.1 Электронная микроскопия. Растровый ионно-электронный микроскоп .	37
2.2. Рентгеновская дифрактометрия. Рентгеновский дифрактометр	39
Глава 3. Экспериментальная часть	42
3.1 Характеристика сырьевых материалов	42
3.2 Методика приготовления лабораторных образцов экспериментальных составов с использованием доменного гранулированного шлака	44
Глава 4. Результаты экспериментальных исследований и их анализ	47
Заключение	52
Список используемой литературы	53

Обозначения сокращения

$M_{\text{осн}}$ – модуль основности

$M_{\text{акт}}$ – модуль активности

$K_{\text{осн}}$ – коэффициент основности

S-C-H – гидросиликат кальция

S-C-H_{нп} – гидросиликат кальция с низкой плотностью

S-C-H_{вп} – гидросиликат кальция с высокой плотностью

S-C-H (I) – вторичный гидросиликат кальция

S-C-H (II) – третичный гидросиликат кальция

CaS – ольдгамит, сульфид кальция из группы геленита

$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ – этtringит, гидросульфоалюминат, водный сульфат кальция и алюминия

$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – тоберморит, водный силикат кальция

$(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Mg},\text{Al})[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7]$ – мелилит, гумбольдтилит

$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ – мервинит, ортосиликаткальцияи магния

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) – алит, трехкальциевый силикат

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S) – белит, двухкальциевый силикат

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – портландит, гидроксидкальция, гашенная (гидратная) известь, добавка-модификатор

$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – полуводный сульфаткальция, добавка-модификатор

ВВЕДЕНИЕ

Доменный шлак является вторичным техногенным продуктом, получающимся при выплавке чугуна в доменных печах. В печь подают железную руду, кокс и флюсовый камень. Расплавленный шлак, в основном имеет следующий химический состав: от 30% до 40% SiO_2 и около 40% CaO , который сравним с химическим составом портландцемента. В большинстве случаев, шлак выпускается из домны с температурой 1773 – 1873К, после чего подвергается быстрому охлаждению водой, которое приводит к образованию стекловидной структуры доменного гранулированного шлака. Для производства доменного гранулированного шлака требуется меньше дополнительной энергии, сравнительно с энергией, необходимой для производства портландцемента. Замена портландцемента на доменный гранулированный шлак приводит к значительному сокращению выбросов углекислого газа в окружающую среду, в связи с этим доменный гранулированный шлак является экологически чистым строительным материалом. Он может быть использован для замены целых 80% портландцемента, используемого в бетоне. Бетон из доменного гранулированного шлака обладает наилучшими характеристиками водонепроницаемости, а также повышенной устойчивостью к химической коррозии. В результате повышается срок службы конструкции, а стоимость технического обслуживания понижается. Структура доменного гранулированного шлака характеризуется высоким содержанием стекла, которое может быть активировано, благодаря увеличению значения pH, вызванное щелочным активатором, например, Ca(OH)_2 .

Использование доменного гранулированного шлака в качестве вяжущего материала обосновано, т.к. искусственный шлаковый камень обладает высокой прочностью на сжатие, низкой теплотой гидратации, устойчивостью к химическому воздействию, лучшей технологичностью, хорошей прочностью и экономической выгодой.

Объектом исследования является доменный гранулированный шлак.

Предметом исследования являются гидратационные свойства доменного гранулированного шлака с учетом химико-минералогического состава, структуры, особенностей технологии обработки и вида модификатора.

Целью диссертационной работы является уточнение структуры и химико-минералогического состава доменного гранулированного шлака и изучение влияния гидротермальной обработки на формирование структуры искусственного камня.

В ходе работы выполнялись следующие **задачи** для реализации поставленной цели:

- Изучение и уточнение химико-минералогического состава доменного шлака;
- изучение структуры доменного шлака;
- исследование процессов структурообразования в результате гидратации шлака в гидротермальных условиях и в присутствии модифицирующих добавок.

Актуальность научной работы. Одно из ведущих мест среди отходов промышленного производства по объему выпуска занимают шлаки, являющиеся побочным продуктом металлургического производства.

Следует подходить к использованию вторичных ресурсов с принципиальных, государственных позиций, а именно рассматривать их не как отходы производства, а как ценное сырье, источник расширения сырьевой базы промышленности.

В настоящее время в России используется не более 30% всех доменных шлаков. Остальные находятся в отвалах, загрязняя тем самым окружающую

среду, почву, подземные воды. Содержание шлаковых отвалов требует значительных затрат. Вместе с тем доменные шлаки обладают уникальными свойствами, рациональное использование которых позволит утилизировать 100% доменных шлаков, выпускаемых в металлургической промышленности. При переработке доменных гранулированных шлаков мы не только получим материалы с рядом важных свойств, но и значительно снизим материалоемкость и энергоемкость производства. В связи с вышеизложенным актуальность исследования несомненна.

Научная новизна работы. Установлены особенности формирования структуры искусственного камня на шлаковой основе при гидротермальной обработке и взаимосвязь между структурой шлака и видом модификатора.

1. Аналитический обзор

1.1 Общие сведения о техногенных неорганических материалах металлургического производства

В литературных источниках о шлаках ученые описывают их составы: химический и минералогический, активность и размалываемость. Взаимоотношение между минералогическим составом, свойствами и условиями формирования шлаков описаны в литературе недостаточно. Среди авторов существуют разногласия, связанные с отсутствием данных об оптимальных параметрах, при которых протекают процессы охлаждения расплавов. Основная последовательность кристаллизации шлаковых структур изучена практически полностью [1-4]. Однако в исследовании конкретных условий кристаллизации (температурное влияние и длительность процесса) есть большие пробелы.

Общая закономерность кристаллизации шлаковых структур заключается в несоответствии минералогического состава и пути кристаллизации тройной диаграмме состояния. Данная закономерность заключается в сложности химического состава и имеющимися условиями неравновесной кристаллизации. Неравновесная кристаллизация возникает по следующим причинам: быстрое охлаждение расплавов, отсутствие взаимодействия ранее выделившихся кристаллов с жидкой фазой и более низкие по отношению к равновесным температуры кристаллизации [5-6]. Несоответствие процессов кристаллизации шлаковых структур тройной диаграмме состояния выражается в одноприемной кристаллизации. Процесс одноприемной кристаллизации заключается в непрерывной кристаллизации каждой фазы и протекает не по эвтектической схеме [7-8]. Пути кристаллизации будут отличаться от тройной диаграммы состояния даже при медленном охлаждении шлаковых расплавов в условиях, которые близки к равновесным. Также имеют различие температуры кристаллизации

отдельных фаз и тройной диаграммы состояния: температура кристаллизации отдельных фаз будет ниже [9].

По исследованиям А.В. Волженского и др. [12] фазовый состав шлаков зависит от условий охлаждения шлаковых расплавов. В источнике [13] говорится, что строение шлакового расплава с ионной структурой, в состав которого входят комплексные ионы и ионные группировки, с понижением температуры усложняется [14-15]. При повышении температуры расплава сложные ионные группировки распадаются на простые группировки с комплексными анионами SiO_4^{4-} и $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, которые соответствуют островным силикатам и алюмосиликатам (ортосиликатам кальция и магния, ранкиниту и гумбольдтилит). Впоследствии понижения температуры расплава, возникает закономерная фигурация ионных группировок, происходящая при благоприятных условиях в ниже следующем порядке:

- комплексные анионы с замкнутыми группами $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ или $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$, соответствующие кольцевым метасиликатам;
- бесконечные кремнекислородные цепочки $(\text{SiO}_3)_n$, которые при кристаллизации образуют силикаты группы пироксенов;
- бесконечные двумерные слои из групп $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$, отвечающие пластинчатым силикатам типа слюд;
- бесконечная «вязь» из кремнекислородных групп $(\text{SiO}_2)_n$, соответствующая каркасным силикатам или алюмосиликатам ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ др.), а также минералам кремнезема (кварцу, кристобалиту или трехкальциевый силикат).

Вышеизложенные ионные группировки и есть минералообразующие элементы доменных шлаков. Микронеоднородности шлакового расплава, образованные быстрым охлаждением, формируются в шлаковом стекле. В результате медленного охлаждения в расплаве образуются ионные группировки, которые подстраиваются параллельно к группам, находящимся около центра кристаллизации. Процесс кристаллизации характеризуется

составом расплава, его первоначальной температурой, которая обуславливает характер и устойчивость ионных группировок, а также режимом охлаждения. Ортосиликат кальция, $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, CaSiO_3 , геленит (в присутствии MgO – гумбольдтилит переменного состава), $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, SiO_2 – это продукты, полученные в процессе кристаллизации доменного шлака и соответствующие диаграмме состояния $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Равновесными условиями для образования данных продуктов являются условия, необходимые для медленного равномерного охлаждения [1].

В действительности, условия, образующиеся при быстром и неравномерном охлаждении шлаковых расплавов, способствуют неравновесной кристаллизации доменного шлака. В основном, это обуславливается двумя причинами: первая – неполная реакция взаимодействия между фазами, образованными начальной кристаллизацией, и остаточным расплавом; вторая – образование абсолютно новых в результате одноприемной кристаллизации остаточного расплава. Кристаллизация составов с фигуративными точками, находящимися у границ полей начальной кристаллизации разных фаз, является наиболее сложной. В данном случае развитие кристаллизации зависит, как от начальной температуры расплава, так и от строения ионных группировок и их устойчивости в шлаковом расплаве. Вследствие этого из одного расплава могут образовываться шлаки разнофазного состава. По полученным данным определено, что устойчивыми анионами в данном расплаве являются $(\text{Al}_2\text{SiO}_7)^{4-}$ и $(\text{SiO}_3)_n$ в интервале температурот 1600 до 1450°C. Названные анионы определяют выделение $(\text{Ca,Na})_2(\text{Mg,Al})[(\text{Si,Al})_2\text{O}_7]$ и CaSiO_3 в процессе кристаллизации. При снижении температуры расплава цепочки $(\text{SiO}_3)_n$ разрываются, и образуются группы $(\text{SiO}_4)^{4-}$, и по этой причине при кристаллизации такого расплава будет выделяться кроме гумбольдтилита также белит – ортосиликат кальция, преобразующийся в дальнейшем в γ -модификацию.

В работе В.С. Горшкова [16] описаны результаты производственного эксперимента: как влияет режим охлаждения расплавленного шлака на наличие кристаллической фазы и стеклофазы в шлаке на Новолипецком металлургическом заводе. Экспериментальные данные, которые были получены в ходе этого исследования приведены в табл. 1.1.1

Таблица 1.1.1

№ пробы	Охлаждение расплава	Фазовый состав, %		
		Кристаллическая фаза	Стекло	
			Изотропное	девитрифицированное
1	Из шлаковой канавы в воду	-	100	-
	На грануляционной установке	8-10	90-92	-
	Кристаллизация в бассейне	30	60	10
2	Из шлаковой канавы в воду	-	100	-
	На грануляционной установке	15-18	82-85	-
	Кристаллизация в бассейне	20	80	10

Таблица 1.1.1 Влияние режима охлаждения расплавленного шлака на степень его закристаллизованности

По сведениям [17] фазовый состав и структура шлаков определяются по химическому составу и условиям охлаждения. В соответствии [18], в стеклах, имеющих в составе 50-70% кристаллитов, модуль основности равен 1; а стекла с модулем основности больше, чем 1,5 практически невозможно получить в стекловидном состоянии. И, напротив, в кислых шлаках с

высокой вязкостью, содержащих большое количество глинозема, даже при медленном охлаждении фиксируется преимущественно стекловидная структура.

По имеющейся статистике строение шлакового стекла [18-21] еще полностью не изучено. Общим для существующих концепций является предположение, которое рассказывает нам о структурных микронеоднородностях и многофазностях стекловидного вещества существующие вместе с микрообластями, имеющие степень упорядоченности (кристаллитов), сравнимую с кристаллическими решетками. Выделение кристаллитов (ими являются высокоосновные минералы гумбольдтиты и ортосиликаты) понижает основность остаточной части расплава [14], что в свою очередь характеризует более кислый состав стекловидной фазы неполно затвердевших основных шлаков в сравнении с образовавшимися кристаллическими фазами. Это подтверждает данные о содержании CaO , MgO , FeO , в основном, в составе кристаллических фаз, а основой шлакового стекла является глиноземисто-кремниземистый состав [18].

По источникам [22-24] минералогический состав шлаков не зависит от температуры кристаллизации. В доменных шлаках образуются одни и те же минералы не в зависимости от того, где и как они кристаллизовались: в условиях полигонного производства или же в лабораторных условиях. Основным минералом доменных шлаков является гумбольдтит, содержание которого достигает 65%. Однако в лабораторных отливках иногда не выделяются минералы, которые содержатся в шлаках в ограниченно малом количестве, так как время кристаллизации намного меньше, чем в полигонном производстве.

На шлаковые структуры значительное влияние оказывает температура кристаллизации. Отливки, которые получаются в условиях полигонного производства, имеют порфировую структуру: здесь между массой более

мелких кристаллов других минералов и стеклофазой располагаются вкрапленники гумбольдтилита. Лабораторные же отливки отличаются дендритной структурой, которая образуется скелетными кристаллами основного минерала – гумбольдтилита. При изотермической выдержке с температурой 1150°C, иногда при 1100°C, образованные дендритные кристаллы образуют сплошные монокристаллы. Необходимо подметить, что в приповерхностных слоях отливок полигонного происхождения, в которых расплав подвергается быстрому первоначальному охлаждению, также встречаются дендритные кристаллы.

Образование дендритных или же скелетных форм роста кристаллов говорит о развитии кристалла в неблагоприятных условиях [25]. Как уже отмечалось, при температурах 1150°C и 1100°C дальнейший рост ветвей скелетных форм кристалла сопровождается срастанием их в монокристалл. Образование кристаллов в скелетной форме характеризуется наличием примесей в расплаве, неравномерностью диффузии и условиями теплоотвода [16]. Так как наличие дендритных или порфировых структур определяется разными температурными режимами кристаллизации, разумеется, главную роль в формировании дендритных кристаллитов играют условия теплоотвода. Данные условия характеризуют процесс кристаллизации. Так как кристаллы имеют более высокое значение теплопроводности в отличие от жидкости, следовательно их скелетные ветви являются каналами для теплоотвода из расплава, тем самым обуславливая им быстрый ход развития [25]. Дендритные структуры образуются в лабораторных опытах из-за исходного интенсивного охлаждения расплава.

Существенное значение имеет задача о влиянии структуры на свойства отливок. Специалисты-экспериментаторы считают, что свойства шлаков напрямую зависят от структуры, однако имеются разные взгляды о конкретных проявлениях данной зависимости. Согласно работе М.К. Целуйко [26] наиболее высокой прочностью обладают структуры

срадиально-лучистой формой кристаллов, чем с зернистой или пластинчатой. А. Гуттман [27] считает, что высокая прочность камня зависит от содержания в нем кристаллитов прямоугольной формы, а именно, чем больше таких кристаллитов, тем выше прочность. В настоящее время имеются две кардинально противоположные теории. Первая теория [28] описывает различия значений прочностных характеристик в равных условиях крупнозернистых структур от мелкозернистых. Прочность мелкозернистых структур больше, чем крупнозернистых. Во второй теории [27] автором А. И. Жилиным отмечено, что литые изделия, изготовленные из медных шлаков и обладающие хорошими эксплуатационными качествами, относятся к отливкам с крупнокристаллической структурой.

Изложенные литературные данные полностью не описывают затронутые вопросы и зачастую имеют двойственный характер.

Как уже указывалось, шлак может иметь два типа структур в соответствии от температурного режима кристаллизации, а именно, дендритные и порфировые. Как для порфировой, так и для дендритной структур были проведены по одинаковой методике определения механической прочности шлаков. По данным испытаниям можно сделать вывод, что более высокими средними и максимальными значениями прочности обладают дендритные структуры [23].

Особенностью в структуре образцов, полученных в лабораторных условиях, выявляющаяся при их изотермической выдержке, является повышение степени закристаллизованности. Доказательством этому служит большое процентное содержание основного минерала доменных шлаков - гумбольдтилита. В результате исследований установилась связь между механической прочностью шлаков и степенью их закристаллизованности: с увеличением степени закристаллизованности, повышается механическая прочность.

Благодаря петрографическим изучениям высокопрочных образцов было выявлено, что маленькие размеры кристаллитов обеспечивают шлаковому камню высокую прочность вне зависимости от его структуры.

Таким образом, на механическую прочность шлакового камня огромное влияние оказывают его структурные особенности, а именно, тип структуры, степень закристаллизованности и размер кристаллов.

Таблица 1.1.2

Элемент	Влияние на свойства расплава
Алюминий	Добавление данного элемента увеличивает вязкость расплавов, понижает температурный диапазон кристаллизации.
Кремний	При добавке монооксида кремния вязкость шлаков возрастает, после достижения определенного значения понижается.
Кислород	При повышении концентрации O_2 , уменьшается вязкость шлакового расплава и происходит измельчение кремнекислородного каркаса.
Железо	Окись железа снижает температурный режим кристаллизации и вязкость расплавов.
Магний	Этот элемент относится к стеклообразователям. Окись магния до определенных интервалов понижает вязкость шлаковых расплавов и температурный режим кристаллизации.
Марганец	Окиси марганца понижают температурный интервал кристаллизации и вязкость шлаковых расплавов.
Кальций	Окись кальция до определенных интервалов понижает температурный режим кристаллизации и вязкость расплава, а после, при повышении концентрации, увеличивает их.

Сера	Элемент-катализатор кристаллизации, полностью замещает кислород в окислах металлов и кремния.
------	---

Таблица 1.1.2 Изменение физико-химических свойств шлаковых расплавов в зависимости от содержания в них химических элементов

Структура отливок и механические свойства шлаковых расплавов зависят от температурного интервала кристаллизации. Образцы дендритной структуры с более высокой механической прочностью получают при быстром охлаждении расплава с последующей изотермической выдержкой, а образцы полигонного производства при медленном охлаждении имеют меньшую механическую прочность. В исследовании [17] описана роль основных элементов и их оксидов в формировании структуры шлаковых расплавов (табл. 1.1.2).

Изучая влияние отдельных оксидов на индивидуальную активность шлаков, многие исследователи выяснили, что оксид алюминия (несвязанный в алюмосиликаты) и оксид кальция, при взаимодействии шлака с H_2O образуют кальциевые алюмосиликаты и силикаты [29]. Диоксид кремния, находящийся в шлаке в избытке по отношению к оксиду алюминия и оксиду кальция, приостанавливает процессы гидратации соединений шлака. Следовательно, уменьшается и гидравлическая активность шлака. Отсюда, чем больше содержание Al_2O_3 и CaO и меньше содержание SiO_2 , тем выше гидравлическая активность шлаков.

За основу химической классификации приняты модули основности: $M_{осн} = (CaO + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3)$ и активности: $M_{акт} = Al_2O_3 / SiO_2$.

Если модуль основности больше единицы, то шлаки обладают вяжущими свойствами. Если же модуль основности меньше единицы, то шлаки могут служить в качестве гидравлической добавкой [30]. Для основных шлаков модуль активности находится в интервале от 0,12 до 0,25;

для кислых шлаков модуль активности будет принимать значения от 0,3 до 0,5. Однако, на основе промышленных опытах можно проследить не согласие данной закономерности между модулями и вяжущими свойствами шлака [31].

Также имеются и другие химические характеристики шлаков. К ним относятся:

- коэффициент качества $K = (CaO + MgO + Al_2O_3) / (SiO_2 + TiO_2)$. Наиболее ценными являются шлаки, у которых коэффициент качества больше либо равен значению 1,9;
- I германский модуль $(CaO + MgO + 1/3 Al_2O_3) / (SiO_2 + 2/3 Al_2O_3) \geq 1,0$. Если первый германский модуль больше или равен единицы, то шлак будет обладать наибольшей активностью;
- II германский модуль $(CaO + MgO + Al_2O_3) / SiO_2 \geq 1$. Если второй германский модуль равен или больше единицы, то шлак будет обладать активностью;
- III германский модуль $(CaO + CaS + 0,5MgO + Al_2O_3) / (SiO_2 + MnO) \geq 1,5$. Если третий германский модуль больше значения 1,9, то шлак относится к очень хорошей категории шлаков; если значение третьего германского модуля находится в интервале от 1,5 до 1,9, то шлак относится к хорошей категории шлаков; если третий германский модуль меньше значения 1,5, то шлак относится к непосредственным шлакам.

В выше описанных характеристиках шлаках для вычисления значений модулей используется процентное содержание основных оксидов без учета соединений, в которых они находятся, и последовательности происходящих между ними реакций. Данные модули – это грубые величины, которые были получены при изучении конкретных материалов на основе статистических данных. П.И. Боженов [31] оценивает полиминеральное сырье с помощью коэффициента основности $K_{осн}$:

$$K_{\text{осн}} = [(CaO + 0,93MgO + 0,59K_2O + 0,9Na_2O) - (0,55Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,3SO_3 + 1,28CO_2 + 1,33P_2O_5)] / 0,93(SiO_2 + 0,62TiO_2 - 0,83FeO).$$

Благодаря данной химической характеристике можно говорить о наиболее точных процессах фазообразований.

Имеются определенные закономерности между прочностными характеристиками шлакового камня и коэффициентом основности. При обычном твердении появляются вяжущие свойства в материалах с коэффициентом основности больше чем 1,2. Притом, при повышении коэффициента основности повышается и гидравлическая активность. Материалы, коэффициент основности которых варьируется в пределах от 0,8 до 1,2, выгодно использовать для автоклавной обработки; а материалы с коэффициентом основности меньше, чем 0,5 целесообразно применять в керамическом производстве.

В исследовании [32] был проведен анализ взаимосвязи состава и гидравлических свойств шлаков. Выяснено, что данные модули не приводят к адекватному сравнению шлаков.

В настоящее время не имеется общепризнанной классификации шлаков. Помимо химической классификации, существует классификация, базирующаяся на физическом состоянии шлаков, химическом составе, происхождении.

В работе [16] представлена классификация шлаков в зависимости от минерального состава с выделением 5 групп: алюминатные шлаки, геленитовые шлаки, окерманитовые шлаки, ортосиликатные и марганцевые шлаки.

Классификация Г. Н. Сиверца основана на влиянии отдельных компонентов на гидравлическую активность доменных шлаков. Автор вводит в классификацию такие понятия, как «возбудитель» и «носитель». Для

инертных носителей – силикаты и алюмосиликаты кальция, требуются возбудители. В качестве возбудителя выступает ольдгамит. В данной классификации учтены условия охлаждения и старения шлака.

Автор работы [12], А.В. Волженский предложил классификацию шлаков и зол. Основой данной классификации является физическое состояние шлаков. Здесь можно выделить три большие группы: шлаки, полученные при быстром охлаждении расплава; шлаки, образующиеся при медленном охлаждении расплава и шлаки, фазовый состав которых образуется при взаимодействии твердых фаз с расплавом.

Шлаки, образующиеся при медленном охлаждении, превращаются в твердую массу, в которых преобладает полнокристаллическая структура. Способностью к твердению в нормальных условиях обладает лишь двухкальциевый силикат из всех кристаллических составляющих данных шлаков [8].

Быстрое охлаждение сопровождается процессами грануляции, предотвращая кристаллизацию гидравлически инертных составляющих (геленита, однокальциевого силиката) и переход β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в неактивную форму [33].

Гранулированные шлаки, полученные медленным охлаждением не бывают абсолютно кристаллическими или стекловидными. Содержание кристаллической или же стекловидной фаз в различных состояниях зависит от химического состава расплава, температуры и режима охлаждения [34,13,5].

Шлаковое стекло граншлаков есть микронеоднородный материал, в состав которого входят участки упорядоченной структуры, связанные прослойками аморфного неупорядоченного вещества. Для силикатных расплавов характерна тенденция к агрегации структурных элементов – ионных группировок близкого состава, приводящих к метастабильной

ликвации расплава. Р. Л. Мюллер назвал микронеоднородности, возникающие при ликвации расплава аморфитами. Большая часть аморфитов это ионные группировки, не имеющие пространственную строгую периодичность связей. Однако в их центрах могут образоваться участки с кристаллическим строением кристаллитов [27].

Содержание гидравлической активности кристаллов в стекле больше содержания активности соответствующих минералов, но все же характер гидратных новых образований не изменяется. Из-за своей рыхлой субмикроструктуры аморфиты довольно легко гидратируют и гидролизуются [27].

Гидравлические свойства в наибольшей степени хорошо выражены у граншлаков, и на них оказывают влияние как структура, так и гидравлические свойства. Проанализировав работу М.К. Зильберга [27], можно сказать: гидравлическая активность кислых граншлаков зависит от величин гранул; зерна маленьких размеров обладают в два раза активностью больше, чем зерна крупных размеров. В качестве объяснения он руководствуется различным содержанием стекловидной фазы в данных зернах. В мелких зернах содержится 95-97% стеклофазы, а в крупных – 85-99 %. А ученый В. Крамер в своих исследованиях [27] обнаружил обратную зависимость: большей активностью одинаковых по размерам зерен обладают зерна основного граншлака, нежели кислого. Также он установил, что прочность цемента, изготовленного на основе гранулированных шлаков с низкой плотностью и ячеистой структурой на 35-45% выше прочности цемента, изготовленного из шлака с плотной стекловидной структурой. В исследовании [35] авторами была установлена взаимосвязь: так как микроструктура доменных шлаков в зависимости от условий охлаждения может образоваться разной, отсюда следует, что будут изменяться и их свойства.

В работе [21] показано, что наличие кристаллического материала в стекле улучшает размалываемость и реакционную способность шлака.

По проведенным опытам авторами работы [36] можно сделать вывод о влиянии содержания кристаллической фазы в шлаках на ее прочность: наибольшей прочностью через 2-28 суток твердения будут обладать шлаки, содержащие 5 % кристаллической фазы; по мере увеличения содержания кристаллической фазы в шлаках до 35% их прочность начнет уменьшаться. Механическое напряжение, возникающее при наличии небольшого количества кристаллической фазы, способствует образованию зародышей кристаллов в стекле. При наличии большого количества кристаллической фазы в шлаках снижение прочности объясняется выделением мервинита. Авторами работы [16] изучено влияние содержания кристаллической и стекловидной фаз и их структуры на активность шлака. Согласно данной работе, металлургические шлаки, в составе которых имеется 5-20% кристаллической фазы обладают большей гидравлической активностью.

Авторами литературы [37] утверждается, что гидравлическая активность будет выше у шлаков, в составе которых имеется хоть небольшое содержание кристаллической фазы. В силу своего структурного строения чисто стекловидные шлаки вовсе не будут обладать активностью. Также исследователь указал, что уменьшение гидравлической активности шлаков сопровождается увеличением степени полимеризации тетраэдров $(\text{SiO}_4)^{4-}$. От содержания в шлаковых стеклах квазикристаллических фаз зависит их гидравлическая активность. К такому же результату пришли Н.И. Семенковер и М.К. Кашперский [38]: если при охлаждении шлака, получаемый продукт данного процесса характеризуется существованием в нем метастабильных фаз, то гидравлическая активность граншлака будет увеличиваться. Данный процесс можно рассматривать, как 1) стадия, характеризующаяся коренной перегруппировкой молекул расплава, которые

находятся в относительно устойчивом стекловидном состоянии и 2) началообразования из него равновесной кристаллической фазы.

Если заменить атомы кремния в структуре другими элементами по правилу изоморфного замещения, следовательно увеличатся полимерность стекловидной структуры и химическая стойкость шлака в процессе гидратации. Напротив, если их использовать как катионы-деполимеризаторы, начнется дробление кремнекислородного каркаса, что в свою очередь снижает химическую стойкость шлаков и увеличивает ее гидравлическую активность [39]. Для процесса изоморфного замещения важную роль играют геометрические показатели микрогетерогенной структуры стекла и внутренняя структура. В большинстве случаев это применимо только к Al.

В литературных данных [37] приведены данные об изучении координации ионов, входящих в состав стекла и обуславливающим его микрогетерогенное строение. Учитывается, влияние ионов алюминия на гидравлическую активность граншлаков. Из работы [40], если все ионы алюминия будут находиться в шестерной координации, то гидравлическая активность стекла увеличится. Однако автор работы [41] так не считает. Он склоняется к четверной координации. Исследователями же работы [37] выявлено, что наибольшая гидравлическая активность цемента достигается при определенном оптимальном соотношении между четырех координированными и шести координированными ионами алюминия и магния.

Следовательно, гидравлическая активность граншлаков зависит от их химического состава и структурных особенностей. Степень связанности алюмокремнекислородных комплексов – это определяющий фактор влияния структурных особенностей на активность шлака [42-44,37].

Б.Н. Виноградовым [45] установлено, что при гидротермальной обработке гидравлическая активность шлаковых и зольных фаз убывает

следующим образом: трехкальциевый силикат > алюмоферриты кальция > β - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ > основное шлаковое стекло > кислое шлаковое стекло > гумбольдитилиты > γ - $2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ > ортосиликат кальция и магния > CaMgSiO_4 > $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ > CaSiO_3 > Fe_2SiO_4 > пироксены. Соответственно при наличии в шлаках компонентов, с высокими значениями гидравлической активности, значимость их увеличивается.

Присутствие самостоятельно твердеющих фаз дает возможность использования таких шлаков (с модификаторами или без них) для изготовления бетонов, твердеющих в нормальных условиях. Отсутствие или небольшие количества таких фаз требуют введения модификаторов твердения и применение гидротермальной обработки - пропаривания или запаривания [46].

Сульфид кальция из группы геленита CaS почти всегда имеется в доменных шлаках. При затворении измельченного CaS в результате гидролиза наблюдается его разложение на сероводород и гидратную известь, что приводит к повышению pH жидкой фазы, поэтому высокосернистые доменные шлаки с содержанием более 5% являются высокоактивными.

В источнике [47] при помощи термодинамических вычислений были установлены температурные области применения в качестве тампонажных цементов шлаки различных составов той или иной основности. Вследствие этого представлено, что граншлаки цветной металлургии, большая часть которых состоит из стекла состава FeSiO_3 , обладают хорошими твердеющими свойствами в интервале температур от 140 до 150°C при вводе в них щелочных модификаторов. Благодаря этим экспериментам, были выпущены производственные партии шлакового тампонажного цемента. В данном же источнике описаны закономерности влияния состава анионов шлаковых стекол на подверженность их щелочной активации.

На настоящий момент в промышленности строительных материалов Российской Федерации используется не более 20% всех вырабатываемых шлаков. Впрочем, на промышленных заводах черной и цветной металлургии Российской Федерации к настоящему времени набралось около 10 млрд. тонн твердых отходов, занимающие больше чем 100 тыс. гектаров земельных угодий. На их содержание каждый год тратятся миллионы рублей. При использовании различных режимов охлаждения шлакового расплава получают отвалы, либо гранулированные шлаки. Отвалы охлаждаются в естественных условиях сравнительно медленно, поэтому они состоят в основном из кристаллических частиц. Грануляция шлака – это процесс переработки шлакового расплава в остеклованные гранулы посредством резкого охлаждения водой, паром, воздухом или иным газом. Шлаковое стекло образуется в виде неправильных гранул размером 1 – 5 мм. Остеклование происходит так как при резком охлаждении компоненты шлака не успевают закристаллизоваться. Доменные шлаки в гранулированном виде обладают потенциальными вяжущими свойствами, которые, как обычно считается, зависят от содержания стекловидных фаз. Но многолетний опыт показывает, что активность шлаков зависит не только от содержания стекла. В ряде работ выявлено, что наилучшими гидравлическими свойствами обладают стеклокристаллические шлаки. Кристаллическая фаза в шлаках в каждом отдельном случае может изменяться в диапазоне от 5 до 60%. Вместе с тем существует мнение, что гидравлические свойства граншлаков определяются не только валовым составом и содержанием стекла, так как реакционная способность зависит в большей степени от состава стекла, чем от общего химического состава шлака.

Так как при самом благоприятном химическом составе ни быстроохлажденные остеклованные, ни тем более, медленноохлажденные закристаллизованные шлаки в условиях комнатных температур почти не проявляют гидравлической активности при гидратации, т.е. не твердеют.

Повышение реакционной способности шлаков происходит при возрастании дефектности структуры благодаря следующим технологическим процессам:

- термоактивации - изменение условий начальной переработки шлаков;
- химической активации - обработка модификаторами твердения, введение микропримесей;
- механического активирования;
- радиационного воздействия.

1.2 Теоретические представления строения вяжущих систем

Преимуществом искусственных каменных материалов, наибольшую часть которых составляют шлаковые добавки, является высокая механическая прочность, морозостойкость, водонепроницаемость и другие свойства. Учитывая, что структура искусственных композиций – это система с сложным иерархическим строением, элементы (подсистемы) которой относятся к разным масштабным уровням [48], в ней можно рассматривать такие уровни как макроструктура, мезоструктура и микроструктура [49].

В литературе [50] авторами была предложена классификация структуры искусственного камня. Ими были выделены следующие пять уровней по масштабу:

- субмикрокристаллический (атомно-молекулярный). Данный уровень характеризуется химическими превращениями;
- микроскопический. Это уровень, который отражает состояние надмолекулярных, коллоидных частиц и микропор;
- мезоскопический. Уровень, рассматривающий часть вяжущего конгломерата, в котором имеются наполнитель и мезопоры;

- макроскопический. На этом уровне выявляются главные особенности размещения мелкого заполнителя;
- мегаскопический. Уровень, показывающий распределение крупного заполнителя.

Вышесказанное обеспечивает формирование оптимальной структуры на основе закономерно протекающих физико-химических процессов. Непрерывная матрица, состоящая из вяжущего вещества, равномерное распределение элементов структуры, незначительное содержание дефектов, твердые частицы с плотнейшей упаковкой – все это подразумевается под оптимальностью структуры [51].

К вяжущим веществам относятся: портландцемент глиноземистый, цемент, шлакопортландцемент и т. д.

В структуре гидратированного вяжущего принято различать кристаллические ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, C_3AH_6 , C_2SH (А), гидросульфоалюминат и др.) и гелеобразные (гидроксиды алюминия и железа трехвалентного, гидросиликатный гель и др.) новообразования, негидратированные зерна вяжущего и сложная система порового пространства. По мере повышения срока твердения количество таких новообразований увеличивается [52-54].

Согласно классификации Т. Пауэрса структура искусственного камня подразделяется на 6 главных частей [55]:

1. гидросиликаты кальция (S-C-H) и адсорбционно-связанная вода в порах геля;
2. негидратированный цемент;
3. гидратная известь ($\text{Ca}(\text{OH})_2$);
4. гидросульфоалюминат кальция (моносulfат, трисульфат);
5. капиллярные поры, образующиеся из-за избыточной воды и усадки;
6. крупные поры вовлеченного воздуха.

Микроструктура искусственного камня [56-58, 12] характеризуется наличием кристаллического сростка, который образован кристаллами гидроалюмината кальция C_4AH_{19} , C_2AH_8 , $\alpha-C_4AH_{13}$ или $\beta-C_4AH_{13}$. Постепенно кристаллический сросток начнет развиваться, упрочняться, пополняться кристаллами $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ и гидросиликата кальция типа C_2SH_2 . Силикатная составляющая вяжущего изначально образует гелеобразную массу. Гелеобразная масса в свою очередь уплотняет кристаллический сросток из гидроалюминатов кальция. В результате этих процессов из гелеобразной массы образуется кристалл тоберморит с размером в несколько микрометров. Автором источника [57] было отмечено, что кристаллический сросток искусственного камня, состоящий из микроскопических сростков, может быть представлен разными фазами, которые возникают в процессе гидратации.

В. В. Тимашев придерживается обратного мнения [59]. Он утверждает, что срастания кристаллов гидратов в крупные кристаллические образования и в сплошной трехмерный кристаллический каркас невозможно, так как во время формирования кристаллической структуры искусственного камня не имеется благоприятных условий и возможно срастание кристаллов, близких по строению. Имеется огромное количество кристаллов различного размера и их закономерных сростков очень маленького размера. Кристаллическая структура искусственного камня может представлять с собой, как гексагональные и кубические кристаллиты гидрата окиси Ca, При этом кристаллическая фаза искусственного камня представлена гексагональными и кубическими кристаллами гидрата окиси кальция, так и игольчатые кристаллиты $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ и C-S-H [60]. Такие же наблюдения были проведены А. Е. Десовым и А. Ф. Полаком.

В результате исследований искусственного камня, который твердел 40 лет [61], было определено, что неоднородная структура искусственного камня характеризуется отсутствием сплошного кристаллического каркаса.

Основная масса гидратных новообразований представлена низкоосновными гидросиликатами кальция типа минералов тоберморитовой группы C_5SH_2 , CSH_2 и гидроксида кальция. Также, в микроструктуре имеются маленькие кристаллы, размеры которых не превышают 10 микрометров, расшифровать их не удалось. Имеются также высокосульфатные и низкосульфатные гидросульфоалюминаты кальция, гидроалюминаты и гидроферриты кальция. Помимо этого, для микроструктуры искусственного камня свойственно наличие отдельных локальных агрегатов-блоков слоистой структуры с определенной ориентацией.

Морфологические характеристики гидратных новообразований сами по себе не могут определять точность [62].

В прогнозировании прочности и других свойств искусственного камня по морфологическим характеристикам не учитывается ряд определяющих факторов, имеющих место на структурном уровне более низком, чем позволяет разрешающая способность электронного микроскопа [62].

Большое внимание уделяется фактору, который определяет тип связи между элементами структуры в искусственном камне и влияет на прочность искусственных композиций.

В. В. Тимашевым определен, что одним из важных факторов, который определяет деформативность искусственных камней, является вид внутренних связей фаз новообразований [53, 59]. Внутренняя граница между кристаллами и гелем в искусственном камне есть зародышевая «структурная» микротрещина. Поверхности раздела между крупными кристаллами (гидратная известь, эттрингит) с гелевой фазой C-S-H подобны микротрещинам, которые приводят к концентрации напряжений в структуре искусственного камня [31]. В данном случае преимущественна структура искусственного камня с высокой удельной поверхностью новообразований,

потому что действие микротрещин сглаживается, уменьшаются их размеры и понижается концентрация внутренних напряжений.

Исходя из вышеизложенного микроструктура искусственного камня является неоднородной. В зависимости от условий гидратации образуются разные микроструктуры искусственного камня, соответственно искусственный камень будет иметь различия в механических свойствах систем их долговечности. Для изучения микроструктуры искусственных камней, в основном, используется сканирующий электронный микроскоп.

При изучении механических свойств в зависимости от химических сил, которые действуют между частицами, стало известно, что на прочность искусственного камня влияют число химических связей на единицу объема, энергия взаимодействия химических связей, силы связи и прочности самих частиц. Число химических связей зависит от концентрации, размера и формы гидратированных искусственных частиц, их энтальпии - $\Delta H=298$ [63], что, в свою очередь, имеет отношение к плотности и прочности камня.

Мнения большинства авторов склоняются к данному выводу: в основном, прочность искусственному камню придают межмолекулярные силы связей и в незначительной степени химические связи, которые образуются при срастании поверхностей кристаллов.

1.3 Структура C-S-H

Основной продукт гидратации есть C-S-H фаза, которая в свою очередь определяет главные характеристики искусственного камня: прочность, устойчивость объема, проницаемость, усадку, ползучесть. Высокая прочность адгезионного контакта также обусловлено между составляющими гидратации искусственного камня и C-S-H фазой [63, 18].

В начальном приближении структура C-S-H представляется в виде коллоидной системы, в которой дисперсной фазой являются субмикрорекристаллы C-S-H с низким показателем модуля основности. Большая дисперсность частичек новых образований содействует адсорбции ими большого объема воды, как по внешней поверхности, так и путем проникновения воды в пространство между слоями, образуя тем самым гелеподобную массу. C-S-H гель есть основное структурное составляющее искусственного камня, который занимает около 50-70% его объема [57].

C-S-H фаза включает в себя элементарные мономеры – четырехгранника SiO_4^{4-} . Данные мономеры создают полимерные цепи, которые окружены молекулами H_2O . Ионы же кальция сохраняют электрический нейтралитет. При уменьшении отношения В/Ц и увеличении содержания микрокремнезема типичная длина цепи затвердевшего искусственного камня возрастает до 4 звеньев от 2-3. Атомы алюминия могут замещать атомы кремния, при этом сохраняя изначальную структуру соединения. Отношение $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ в гидратированном вяжущем варьируется в пределах от 0,7 - 2,4 [64].

Несвязанные электроны в атомах кремния способны перекрестно связывать цепи, и тем самым придавать пространственную форму структуре [65].

При повышении температуры могут образовываться соединения со 100 элементами и больше.

Характеристика старения геля связана с степенью полимеризации силикатов: при повышении количества элементарных мономеров между цепями происходит соединение коллоидных частиц [33], в связи с этим, по истечению времени гель становится намного прочным и жестким.

На первой стадии гидратации на поверхности искусственных частиц появляется гелевая пленка из гидратов с преобладающим содержанием

C_3SH_x . В последующем, по Тейлору, в пределах границ первичных гидратов, образуется вторичный гидрат C-S-H(I), по форме напоминающий тончайшие лепестки. По мере диффузии ионов кальция, гидроксогруппы и кремнекислоты в межзеренное пространство создаются условия для возникновения третичных гидросиликатов кальция C-S-H(II). Третичные гидросиликаты образуются в виде волокон и игл [29].

Пауэрс считает, что в состав C-S-H входят частички новообразований и гелевые поры, размер которых 50-200Å и 15-20Å соответственно. Даже при соотношении таких размеров объем гелевых пор не может составлять менее чем 28%. Однако по другим источникам, их объем может уменьшаться до 26-24% и даже меньше [29].

В литературных данных структура геля считается подобной структуре природного минерала тоберморита. Состав жидкой фазы и температура определяют состав C-S-H, который, в свою очередь, варьируется в довольно широких пределах. Но C-S-H, которые образуются в процессе гидратации искусственного камня при нормальной температуре, будут иметь практически одинаковое внутрикристаллическое строение, несмотря на переменный состав.

По морфологическому признаку в C-S-H можно выделить следующие основные группы [54]:

- волластонит с призматической или волокнистой формой кристалла, некоит, окенит, ксонотлит, фошагит, гиллебрандит. Волластонит проявляет себя в качестве армирующего элемента в структуре твердеющего искусственного камня;
- тоберморит, который присутствует в фольге, пучке, нити как в кристаллической, так и в аморфной фазах;

- вторичный гидросиликат кальция – неполно закристаллизованная структура соотношением $C/S=1-1,5$. Эта структура существует в виде фольги или пластинок, которая образуется в ходе реакции взаимодействия гидратной извести с кремниевой кислотой;
- третичный гидросиликат кальция – также неполно закристаллизованная структура, которая образуется при гидратации трехкальциевого силиката с отношением $C/S=1,5-2$. Существует в виде нитей;
- аморфная тоберморитовая фаза, именуемая гидросиликатным гелем. Имеет вид фольги, нитей, изометрически взаимосвязанных частиц. Площадь поверхности составляет около $250 \text{ м}^2/\text{г}$.

Изначально имелись два принципиально разных мнения относительно структуры гидросиликата кальция. Первое мнение было основано на предложенном варианте Д. Бернала и Д. Джеффри, в котором говорится о механически переплетенных кристаллов, включающие в себя свернувшиеся листочки или ленточки. Данные кристаллы образуются из гидратирующихся искусственных зерен во всех направлениях и соприкасаются друг с другом. В дальнейшем это приводит к взаимному их проращению. Увеличение количества сросшихся кристаллов приводит к повышению прочности [54].

Второе мнение относительно структуры гидросиликата кальция было предложено Р. Боггом. Вниманием ученого овладели частицы шарофидной формы, наблюдаемые в электронном микроскопе. Эти частицы имеют наибольшую поверхностную энергию, а также сильно притягиваются друг к другу, при этом образуя некие агрегаты, диаметр которых составляет несколько микрон, что соответствует плотноупакованной структуре C-S-H. При взаимодействии поверхностей агрегатов происходит цементирование всей массы [54].

В последние десятилетия было доказано, что структура гидросиликата кальция может быть подразделена на две основные группы. Авторы

называют данные группы по-разному: внутренний – внешний [18], средний – поздний продукт, феночастица – осаждающаяся масса [66], продукт с низкой плотностью и высокой плотностью (C-S-Н_{НП} - C-S-Н_{ВП}) [64, 67].

Данные группы не являются одинаковыми, однако имеют способность связываться друг с другом.

По Ричардсону [18] морфологию продуктов гидратации можно распределить на два вида– внутренний и внешний. Тонкодисперсная и гомогенная морфология внутреннего гидросиликата кальция содержит поры диаметра не более 10 нм. Все типы искусственного камня содержат небольшие частицы с высокой пористостью, которые и являются внешними продуктами. Фольгоподобная морфология возникает из обычной волокнистой морфологии, которая получается увеличением содержания активных минеральных добавок и тем самым улучшает долговечность камня.

По мнению многих авторов внутренний гель располагается в пределах начальной границы гидратирующегося зерна искусственного камня, тогда как нахождение внешнего геля локализовано в поровом пространстве. Данное мнение абсолютно простое и понятное, однако не всегда достоверно [67].

При исследовании образцов Даймондом (S.Diamond) на электронной микроскопии и дальнейший его анализ позволил выявить два типа продуктов гидратации – феночастица(phenograin) и осаждающаяся масса (groundmass) [66]. Мерой их различия является общая пористость и размеры феночастиц. Феночастица или осаждающаяся масса есть смесь гидротированного материала, что в свою очередь является главным недостатком данного разделения [18].

Сложность измерения микроструктуры, площади поверхности и распределения пор по размерам очень велика и поэтому не дают каких-либо общепризнанных величин. Методы, которые дают оценку пористости,

основаны на вдавливании ртути, а также водной и газовой сорбции до настоящих времен вызывают споры о степени точности, получаемой с помощью данных результатов. Удельная площадь поверхности хорошо гидратированного теста варьируется в интервале от 25 до 700 м²/г. Это значение эквивалентно площади поверхности затвердевшего искусственного камня, потому что другие продукты не вносят в гидратацию никакого вклада. Частные формы геля трудно различить, проводя рентгеноструктурный анализ, так как даже природный минерал – тоберморит с соотношением известь/кремнезем 0,8:1 неопределим рентгеноструктурным анализом. Трансмиссионная электронная микроскопия может частично различить данные измерения [68], так как она имеет высокое разрешение. Реальная структура C-S-H определима на уровне нанометров и десятых долей нанометра. На изображении 1.3.1 показана структура геля, которая была получена с помощью трансмиссионной электронной микроскопии.

Тейлор (H.F.W. Taylor) [69] определяет гели как «дисперсии, в которых взаимодействие притяжения между элементами дисперсионной фазы настолько прочные, что вся система образует жесткую сетчатую структуру и при небольшом нагружении ведет себя упруго». Гидросиликат кальция, который образуется при гидратации C₃S, однозначно подходит под данное определение [70]. Анализ, проведенный на атомно – силовом микроскопе, плоской поверхности гидратированного трехкальцевого силиката [45, 71-73] показывает, что элементы дисперсионной фазы образуются в виде похожих агрегированных наночастиц геля. Дисперсионная среда в исследовании есть не что иное как насыщенный раствор гидратной извести. Высокое разрешение атомно-силового микроскопа можно получить только при плоскостях, близких к атомарным, при этом отображаемые объекты должны быть больше, чем неровности поверхности. Однако такой же тип изображений можно получить, если исследовать поверхность реального искусственного камня, контактирующего с отдельными кристаллами

кальцита (рисунок 1.3.2), которые показывают, что гидросиликат кальция в искусственном камне состоит из сети наночастиц. Было установлено с помощью динамических испытаний, что данная сеть определяется упругим поведением при очень малых деформациях [74-75]. Деформация, при которой происходит разрыв данной цепи, называется критической. Она не превышает 0,02%.



Рисунок 1.3.1 Фактическое изображение структуры геля, которое было получено с помощью трансмиссионной электронной микроскопии

Изображение 1200*1800 нм[68, 42]

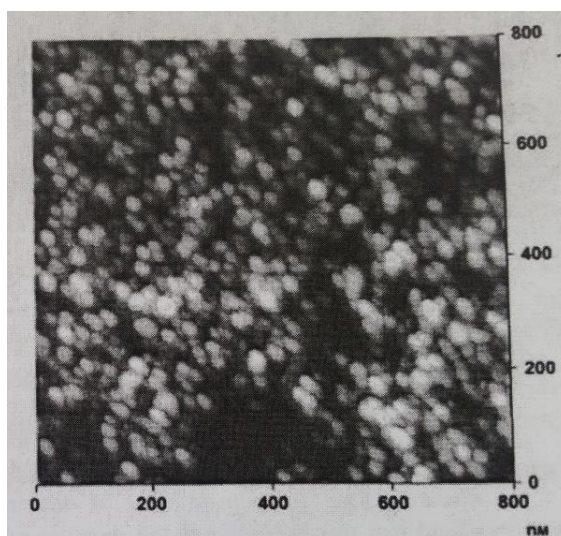


Рисунок 1.3.2 Снимок атомно-силового микроскопа поверхности гидратированного искусственного камня, контактирующего со отдельными кристаллами кальцита [70]

Гель кристаллизуется, так как всегда имеется определенная дифракция при рентгеноструктурном исследовании образца, который формируется только из C-S-H, полученного из смеси CaO-SiO₂ или из гидратированного алита. Все дифракции широкие. Расширение линий дифракции обычно происходит по двум причинам: либо небольшого размера когерентных областей, или же присутствие микродефектов. Иногда могут присутствовать две причины сразу [74]. Частицы геля имея небольшие размеры и представляя отдельные кристаллиты, толщиной 5 нм, таких как две кристаллические ячейки на основании гипотезы, для которой базальная плоскость пластинки имеет соответствие с плоскостью слоя тоберморит подобной структуры. Модель XRD, полученная с помощью данных предположений, и которая берет во внимание размер наночастиц, очень схожа с экспериментальной моделью. Рентгеноструктурный анализ выявил три аспекта: первый – структура гидросиликата кальция практически идентична с тоберморитовой структурой; второй – наночастицы гидросиликата кальция есть отдельные нанокристаллы; третий – гидросиликаты кальция дефектны [70, 28].

При увеличении фрагментов снимков, полученных электронной микроскопией, стало понятно, шаровидные частицы, обладающие размером до 10 нм, которые впоследствии объединяются в глобулярные образования с размером до 50 нм, есть первичные устойчивые образования геля C-S-H. Данные частицы образуют пластинчатые, игольчатые, волокнистые, трубчатые образования (рисунок 1.3.3).

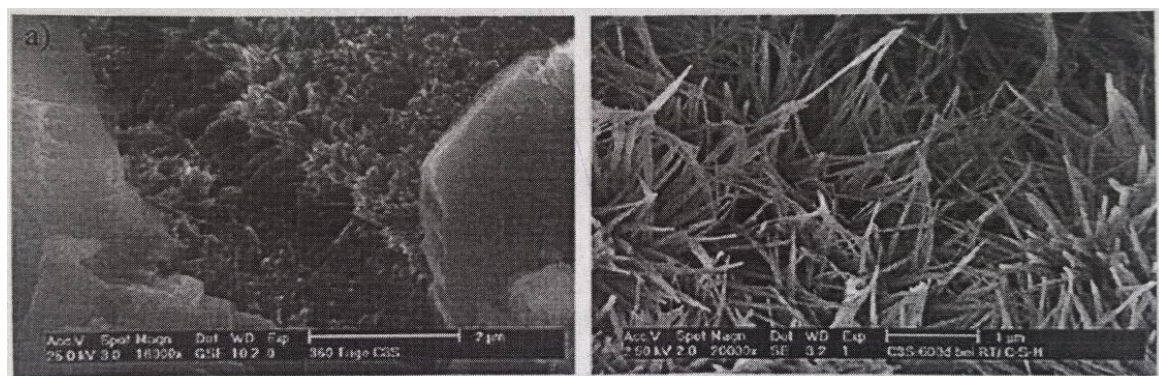


Рис. 1.3.3 Микроструктурные изображения искусственного камня, который твердел при нормальных условиях

Шаровидная форма и величины наименьших структурных элементов геля С-S-H подтверждается строением реакционного слоя, образованного первичными гидросиликатами кальция C_3SH_x , образующихся в начальные секунды после контакта зерен алита с H_2O [34].

В источнике [76] частицы геля с радиусом равным 3,3 нм, занимают 42% объема гидросиликата кальция низкого типа плотности. По словам А. В. Волженского размер частичек гидратных новообразований, которые образуют гель, изменяется в пределах от 50 до 200 Å (5-20 нм) [29].

До настоящего времени было проделано много работ, посвященных изучению структуры гидросиликата кальция. Имеются большие разногласия между авторами данных работ. Суть традиционного подхода заключается в том, что фаза гидросиликатного геля слоистая и образована листами силиката кальция, связанные друг с другом прочными ионно-ковалентными связями.

2. Методики исследования вяжущих систем

2.1 Электронная микроскопия. Растровый ионно-электронный микроскоп

Структуру и элементный состав доменного гранулированного шлака определяли с помощью растрового ионно-электронного микроскопа Quanta 200 3D.

Современные электронные микроскопы представляют собой сложное аналитическое оборудование, совмещающее в себе функции микроскопа и различных спектрометров, позволяющее анализировать практически все виды сигналов, возникающие при взаимодействии электронного пучка с исследуемым веществом. Растровый ионно-электронный микроскоп Quanta 200 3D с электроннолучевой колонной оснащен вольфрамовым катодом. Ускоряющее напряжение микроскопа составляет от 200 эВ до 30 кВ, разрешение (при оптимальном WD) 3.5 нм при 35 кВ; 3.5 нм при 30 кВ в режиме естественной среды; < 15 нм при 1 кВ в режиме низкого вакуума. Микроскоп оснащен ионной колонной Magnumс галлиевым жидкометаллическим источником ионов, ее ускоряющее напряжение составляет от 5 кВ до 30 кВ, разрешение 20 нм. В систему оборудования входят: 5-и осевой моторизованный столик, размером 50x50x25 мм; газовые инжекционные системы, предназначенные для напыления металлов и диэлектриков и для травления образцов. Прибор идеально подходит для исследования внутреннего строения объектов. В состав прибора включено программное обеспечение для автоматизированной подготовки проб к анализу на просвечивающем микроскопе из выбранного участка образца (система ионного фокусированного пучка Magnum, микроманипулятор OmniProbe 100.7). Данный микроскоп позволяет производить измерение размера объектов, на изображении, выведенном на экран монитора, полученном с использованием детекторов вторичных, обратно рассеянных электронов (цифровая камера Digiview II высокого разрешения с

высококчувствительной матрицей), внутри линзового детектора и детекторов, работающих в режиме низкого вакуума. Данный прибор оснащен интегрированной системой Pegasus 2000 для рентгеноспектрального микроанализа (рентгеновский детектор Sapphire со сверх ультратонким окном – диапазон элементов В-U, разрешение по (КаMn) лучше 132 эВ.

Внешний вид и блок-схема с указанием основных узлов микроскопа приведены на рисунке 2.1.1

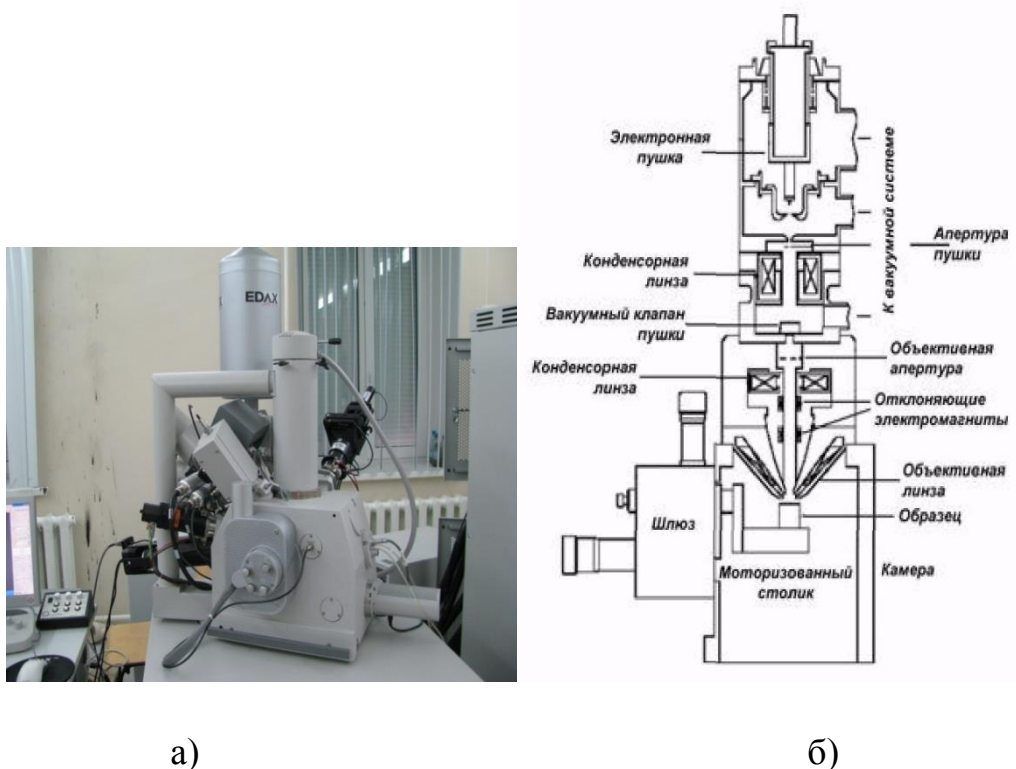


Рис. 2.1.1 Растровый ионно-электронный микроскоп Quanta 200 3D: (а) внешний вид, (б) блок-схема

Изображение поверхности получают с использованием детектора вторичных электронов, который обладает наибольшим латеральным разрешением (до 3.5 нм). Съемку изображений проводят в режимах высокого и низкого вакуума. Для того чтобы рабочее давление в камере имело значение 100-120 Па, в режиме низкого вакуума камеру микроскопа продувают парами воды. Благодаря этому обеспечивается хороший отток избыточного отрицательного заряда с образца.

Для изучения элементного состава образцов используют метод спектрального анализа характеристического рентгеновского излучения, генерируемых электронным пучком в растровом электронном микроскопе. Спектры снимают с помощью энергодисперсионного спектрометра рентгеновского излучения системы PEGASUS фирмы EDAX, установленного в микроскопе. Разрешение по энергии данного метода составляет 120 эВ, а по концентрации до 0.1% для Ag и более тяжелых элементов, порядка 0.5% для C, N и O. Съемку спектров проводят при одинаковых условиях, при которых были проведены съемки спектров от эталонов, а именно: уровень сигнала составляет порядка 3000-3500 импульсов в секунду, мертвое время детектора составляет 30-40%. Расчет на наличие элементов в исследуемом материале проводят с помощью программы, которая прилагается к растровому электронному микроскопу.

2.2 Рентгеновская дифрактометрия. Рентгеновский дифрактометр

Исследование фазового состава доменного гранулированного шлака проводилось методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku SmartLab в излучении Cu-K $_{\alpha}$ (длина волны $\lambda = 0.154178$ нм) с использованием щелей Соллера. Съемку дифракционного спектра для фазового анализа проводят по схеме θ -2 θ сканирования с фокусировкой по Брегу-Брентано. Съемку осуществляют в поточечном режиме с шагом сканирования $\Delta(2\theta) = 0,01 - 0,02$ град, скоростью 1,5 - 3 град/мин, рабочее напряжение 45 кВ, ток 200 мА.

Для уточнения профиля экспериментальных рентгенограмм используют программный пакет PDXLRIGAKU. Вычитание фона производят методом Сонневельда – Виссера, сглаживание экспериментального профиля методом Савицкого – Голая, разделение компонент $k_{\alpha 1}$ и $k_{\alpha 2}$ методом Рачингера. Для описания дифракционных максимумов используют суперпозицию функции Гаусса и функции Лоренца.

Аппроксимация каждого из рефлексов на дифрактограммах исследуемых образцов функцией псевдо – Войгта позволяет точно определить положение рефлексов с учетом смещения, вызванного перекрытием рефлексов, на половине максимума интенсивности (FWHM) и интенсивность. Фазовый состав определяют по базе данных, заложенной в программу.

Основной задачей рентгенофазового анализа является идентификация различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом.

Дифрактометр RIGAKU SmartLab - полностью автоматизированная система для структурного анализа, включающая в себя вертикальный Тета-Тета гониометр с высоким разрешением, оптику параллельного пучка (СВО), модуль поворота плеча гониометра для анализа в плоскости образца, опциональной 9 кВт рентгеновской трубкой. Дифрактометр SmartLab оснащен полностью автоматизированной оптической системой, которая позволяет производить сложные исследования, как экспертам так и малоопытным пользователям. Дифрактометр Rigaku SmartLab специально разработан для выполнения анализов тонких пленок и наноматериалов, порошков и жидкостей.



Рис. 2.2.1 Рентгеновский дифрактометр Rigaku SmartLab

Область применения дифрактометра обширна, но главным образом его используют для идентификации фаз; кристаллических структур; размеров кристаллов; преимущественных ориентаций; совершенства кристаллической структуры; степени кристаллизации; остаточного напряжения; функции радиального распределения; ориентации структуры тонких пленок; распределения размеров наночастиц и пор; многослойных структур (толщина, плотность, шероховатость) и одновременного рентгеноструктурного и калориметрического анализов.

3. Экспериментальная часть

3.1. Характеристика сырьевых материалов

В ходе экспериментальных исследований были использованы:

- доменный гранулированный шлак ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат»;
- полуводный сульфат кальция – $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$;
- гидратная известь – $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

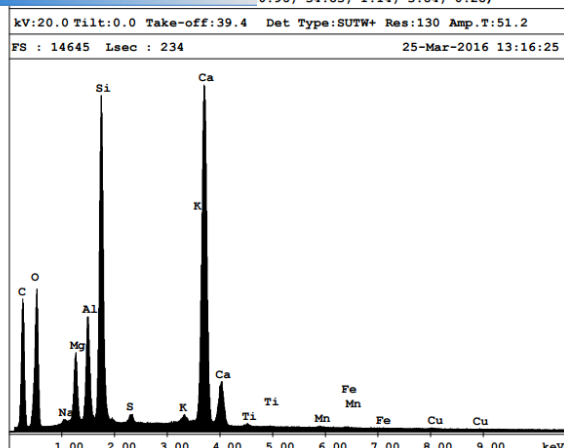
Химический состав доменного шлака представлены в таблице 3.1.1

Таблица 3.1.1

Тип структу ры	Наименование предприятия	Химический состав, масс. %									Мощн
		S i O 2	A l O 3	C a O	M g O	Fe O	Ti O ₂	M n O	K 2 O	N a ₂ O	
Витро фиро вый	ОАО «НЛМК», г. Липецк	40, 08	7,5	41,6 6	9,3 5	0,5	0,4 5	0,63	0,1	0,2	1, 07

Таблица 3.1.1 Химический и минералогический составы доменного
шлака

На растровом ионно-электронном микроскопе Quanta 200 3D провели энергодисперсионный анализ и получили фотографию микроструктуру образца.



Element	Wt %	At %
C K	32.26	48.98
O K	23.42	26.70
NaK	0.18	0.14
MgK	2.75	2.06
AlK	4.42	2.99
SiK	12.30	7.99
S K	0.41	0.24
K K	0.60	0.28
CaK	22.55	10.26
TiK	0.24	0.09
MnK	0.22	0.07
FeK	0.25	0.08
CuK	0.40	0.11
Total	100.00	100.00

Рис. 3.1.1 Энергодисперсионный анализ исходного образца

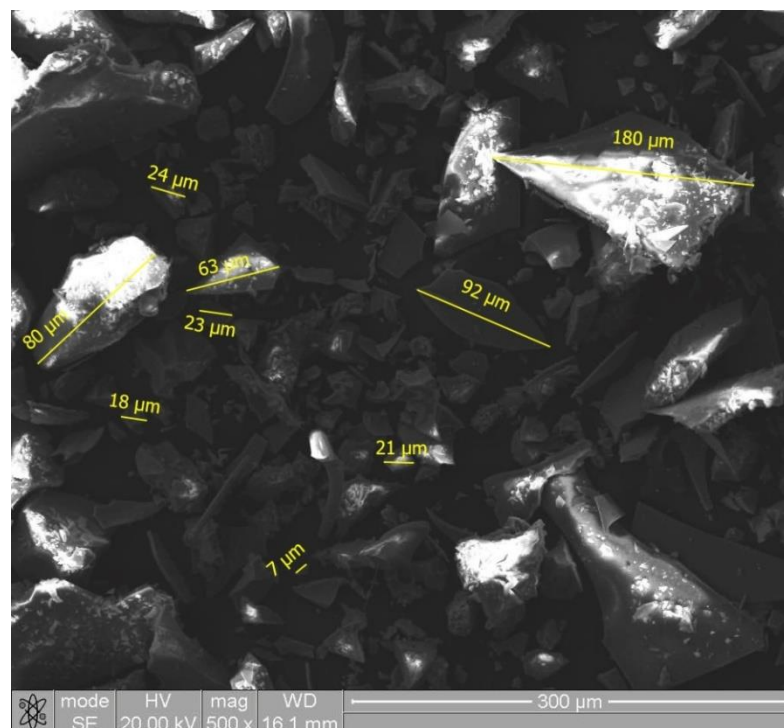


Рис. 3.1.2 Микроструктура исходного образца

Зерна размером от 180 μm до 60 μm преимущественно вытянуты в одном направлении с преобладанием уплощенной формы, а зерна размером от 60 μm до 5 μm преимущественно изометрической формы.

Рентгенофазовый анализ образцов доменного гранулированного шлака ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат» был выполнен на

дифрактометре Rigaku SmartLab. Полнопрофильные дифрактограммы измерены в промежутке углов $5^{\circ} < 2\theta < 110^{\circ}$ с шагом 0,02 и временем накопления 30 с. Первичный поиск фаз выполнен по картотеке PDF-1, после него сделан расчет рентгенограмм по методу Ритвельда с помощью программы PDXL Rigaku.

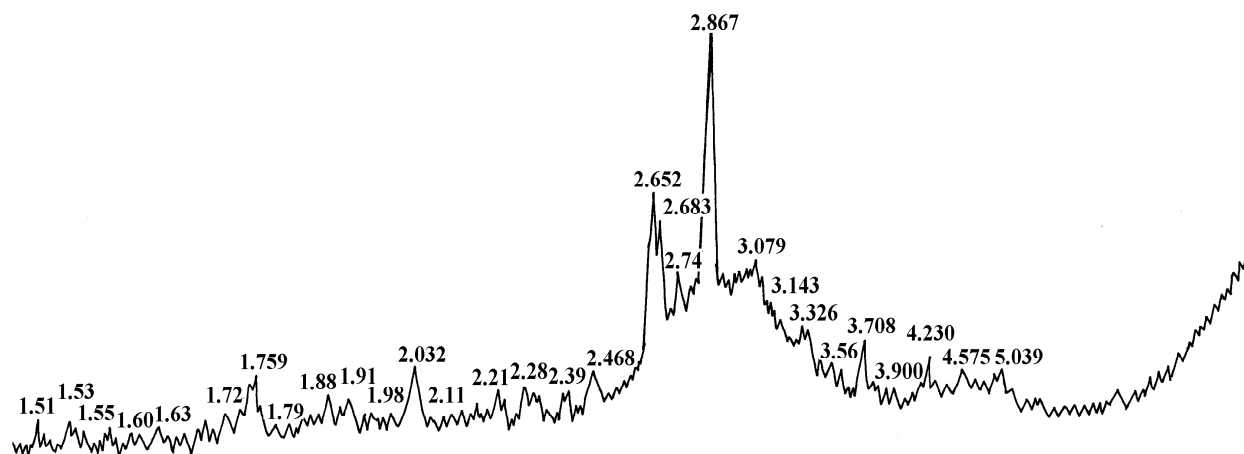


Рис. 3.1.3 Рентгенограмма исходного образца

3.2 Методика приготовления лабораторных образцов экспериментальных составов с использованием доменного гранулированного шлака

Для проведения исследований были подготовлены образцы размером 30*30*30 мм, следующих составов (по 6 образцов на каждый состав):

№	% содержание			
	Шлак	Гидратная известь	Полуводный сульфат кальция	вода
1	100	-	-	6
2	90	10	-	6
3	90	-	10	6

Шлак заранее высушивался в сушильных шкафах при температуре 100...120°C до минимальной влажности не более 2 %. Измельчение шлака осуществлялось в агатовых ступках до удельной поверхности 100 м²/кг.

В измельченный шлак, определенного веса, добавили 6% воды от массы порошка.

№	Содержание в граммах			
	Шлак	Гидратная известь	Полуводный сульфат кальция	Вода (мл)
1	80	-	-	4,8
2	80	8	-	4,8
3	80	-	8	4,8

Для получения компактированных образцов был использован изостатический пресс ESPICIP 400-200*1000Y. Формование проводилось при давлении прессования P = 0,25 МПа.

Обработка образцов проводилась на оборудовании «Камера для испытаний в условиях переменных высоких и низких температур и влажности КХТВ-1-005» при температуре 120°C, влажности 36-37 % в течении 6 часов. Образцы находились в воздушно-сухих условиях 24 часа.

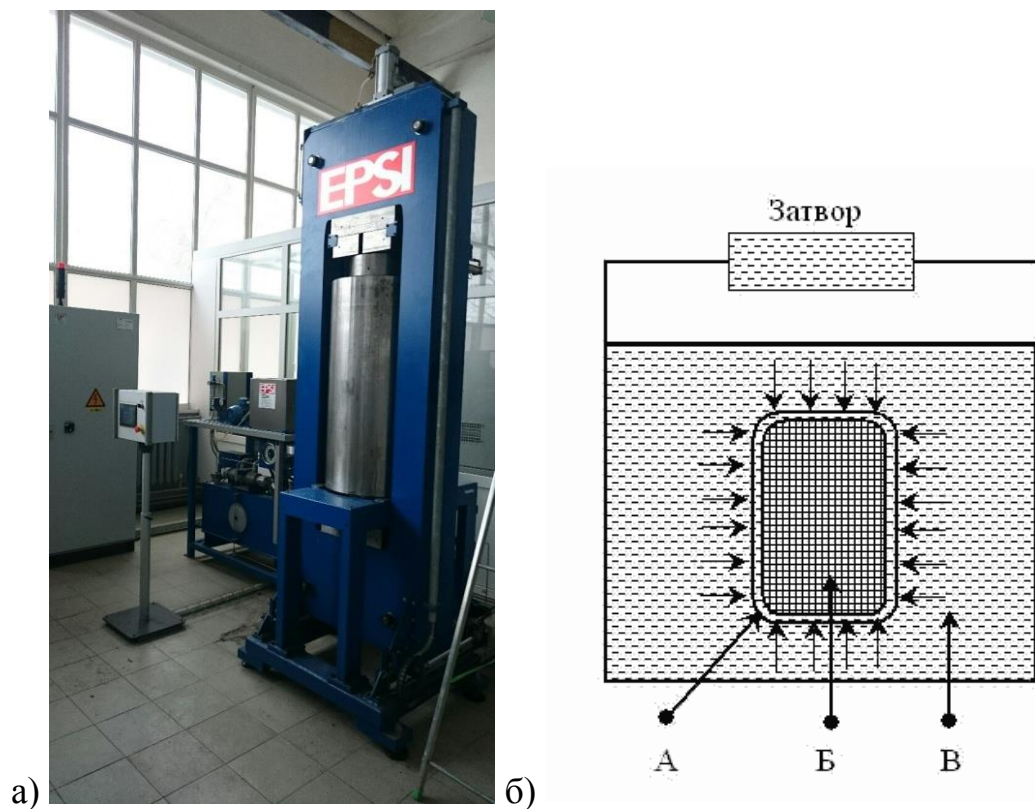


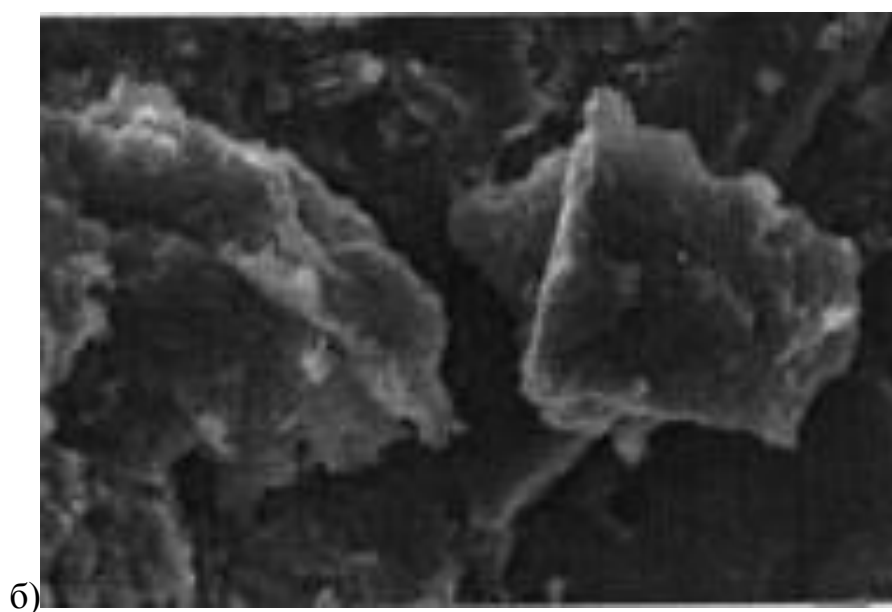
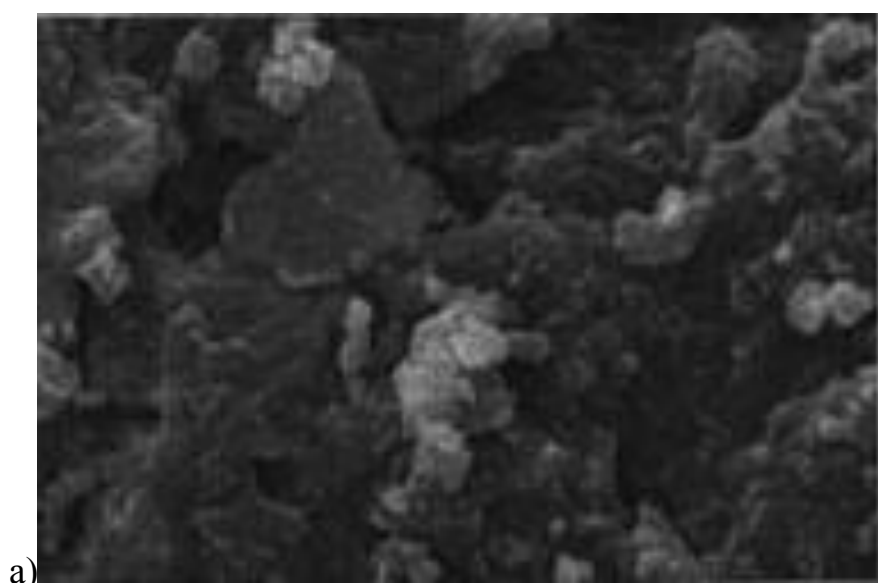
Рисунок 3.2.1 а) Холодный изостатический пресс EPSI CIP 400-200*1000Y; б) Схема изостатического прессования. А – силиконовая форма, Б – компактируемая заготовка, В – рабочая жидкость (вода).

Пресс имеет следующие основные технические характеристики:

- Максимальное рабочее давление - 400 МПа.
- Расчетное давление - 440 МПа.
- Испытательное давление (давление опрессовки) - 629,2 МПа.
- Внутренний диаметр сосуда высокого давления - 200 мм.
- Внутренняя длина сосуда высокого давления - 1000 мм.
- Температурный режим при работе - комнатная температура.

4. Результаты исследований и их анализ

Изображение поверхности лабораторных образцов после гидротермальной обработки получали с использованием детектора вторичных электронов, обладающего наибольшим латеральным разрешением (до 3.5 нм). Съемку изображений проводили в режимах высокого вакуума. На рисунке 4.1 представлены микрофотографии искусственного камня на основе доменного гранулированного шлака без добавок (а) и с добавкой модификатора: гидратная известь (б) и полуводный сульфат кальция (в).



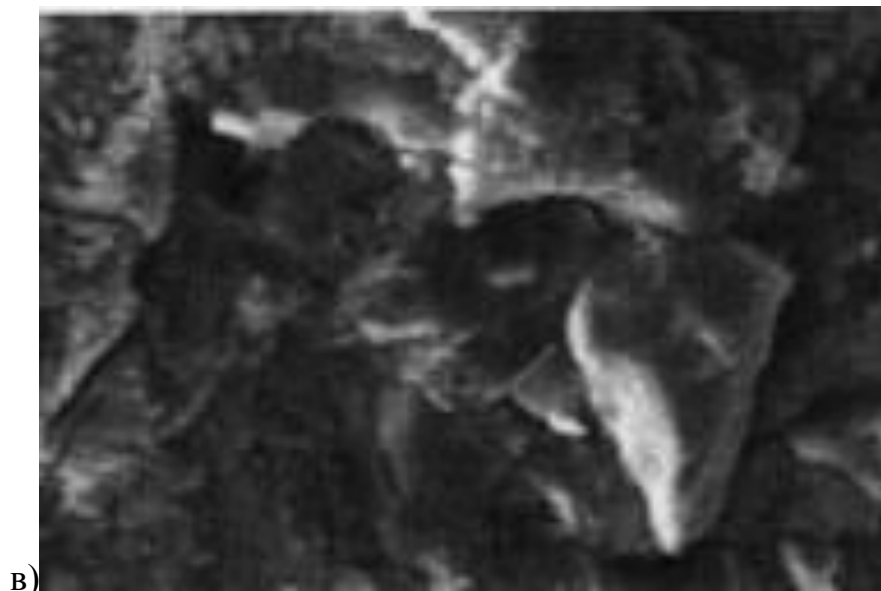
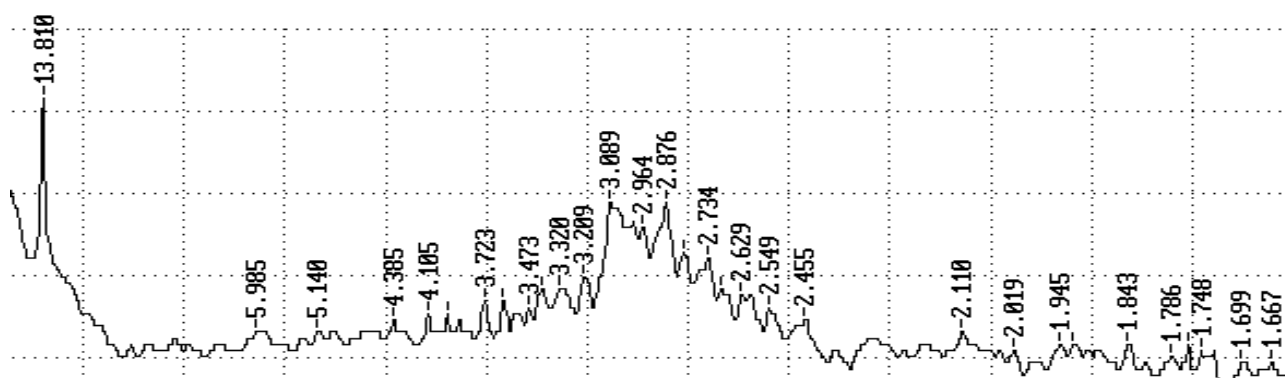


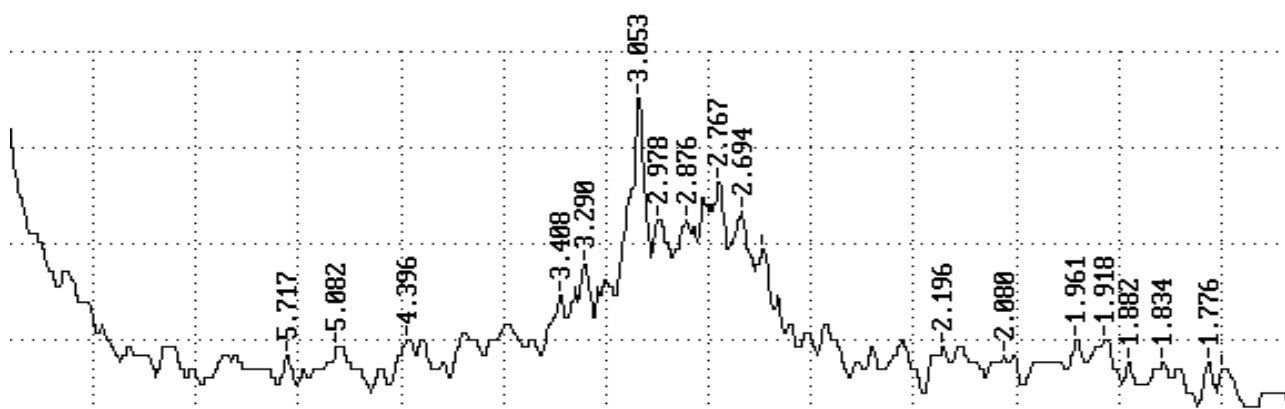
Рис. 4.1 Структура искусственного шлакового камня после гидротермальной обработки: а) без добавки; б) с добавкой – гидратная известь; в) с добавкой – полуводный сульфат кальция

В связующей массе (рис. 4.1 б, в) различаются участки (агрегаты и отдельные зерна) доменного шлака размером 40-230 мкм, максимум 300 мкм, угловатые, изометрической и неправильной формы. Вокруг зерен и агрегатов зерен портландцемента наблюдаются пленки, каемки из высокоосновных гидросиликатов кальция. Микроструктура (рис.4.1. а) отличается однородностью. Контакты гидратированных зерен доменного шлака со связкой плотные, иногда на контакте и в связке наблюдаются трещины (короткие, прерывистые) шириной 20-60 мкм, чаще всего заполненные портландитом более крупной кристаллизацией (8-20 мкм). В связующей массе наблюдаются аналогичные скопления низкоосновного гидросиликата кальция тоберморитовой группы, которые заполняют поры размером до 100 мкм.

а)



б)



в)

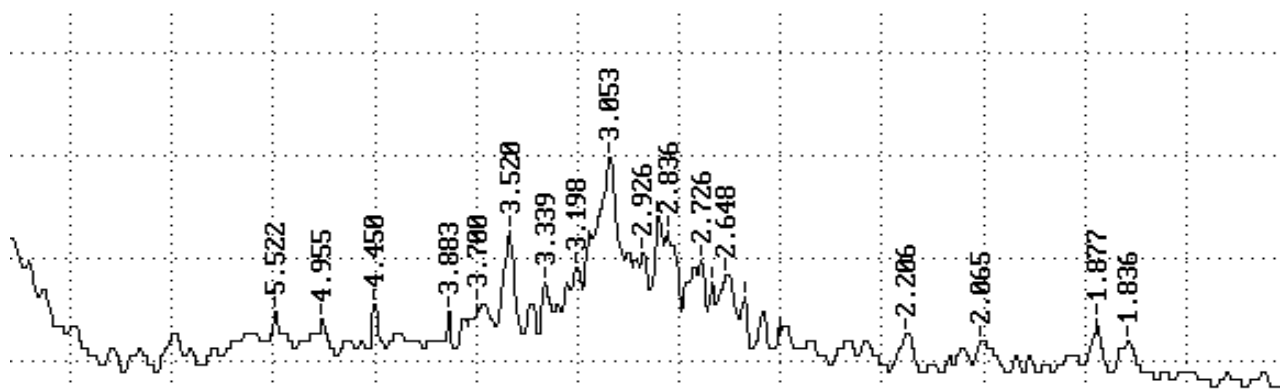


Рис. 4.2 Рентгенофазовый анализ искусственного шлакового камня после гидротермальной обработки: а) без добавки; б) с добавкой – гидратная известь; в) с добавкой – полуводный сульфат кальция

Рентгенофазовый анализ продуктов гидратации шлакового камня показал, что при гидратации шлаков без добавок образуются низкоосновные гидросиликаты кальция тоберморитовой группы, которые характеризуются интенсивным пиком при 13,81 Å и серией отражений (d/n , Å – 13.81, 3.08, 2.96, 3.20, 3.72) .

Без добавок кристаллы мелилита и мервинита даже при гидротермальной обработке почти не гидратировались, при вводе модификаторов кристаллы мервинита отличались высокой гидратационной активностью – продукт гидратации высокоосновный гидросиликат кальция.

Анализ микрофотографий и рентгенограмм показал, что низкоосновный доменный гранулированный шлак, состоящий на 85% из стеклофазы с вкраплениями кристаллов мервинита и мелилита без добавок проявляет гидратационную активность, продуктами гидратации являются низкоосновные гидросиликаты кальция тоберморитовой группы, которые формируют однородную, плотную, равномерно зернистую структуру искусственного камня. В тоже время, ввод модификаторов, повышающих основность сырьевой смеси не приводит к предполагаемому улучшению структуры.

Изучение структуры и химико-минералогического состава доменного гранулированного шлака в ходе экспериментальных исследований, показало, что кристаллическая фаза в шлаках присутствует в двух различных состояниях:

- в виде крупных кристаллов, расположенных отдельно от стекла;
- в виде мелких субмикрокристаллов, вкрапленных в виде зародышевых кристаллов в стекловидную массу.

Большинство исследователей считает, что кристаллическая часть доменных шлаков в основном не обладает вяжущими свойствами. Однако присутствие хотя бы 10-30% кристаллического компонента в структуре шлака оказывает положительное влияние на их гидравлическую активность.

Сложность проблемы активности шлаков, заключается в том, что активность может быть определена несколькими критериями, и существованием кардинально разных взглядов. В одних случаях привилегию имеет стеклофаза, в других - считается, что при увеличении содержания кристаллической фазы, повышается и гидравлическая активность граншлаков.

Следовательно, результаты исследований позволили раскрыть данные закономерности. Исследуемый гранулированный шлак относится к категории самоактивирующихся. Однозначно просматривается отрицательное действие модифицирующих добавок на формированиеструктуры искусственного камня.

Здесь низкая эффективность гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) объясняется незначительным содержанием Al: до 7%, в данных шлаках. Изложенные экспериментальные данные о влиянии добавок извести, гипса на твердение шлаковых вяжущих не подтверждает данные авторов [16] о значительной активирующей роли данных модификаторов на твердение шлакового камня.

Самоактивация доменного шлака обусловлена наличием CaS, который отличим быстрым гидролизом в водной среде, в результате чего pH водной вытяжки шлаков достигает значений 11.0...11.8. Данное отличие и способствует активации процесса гидратации.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что активность гранулированного шлака без активаторов твердения и шлака с модифицирующими добавками увеличивается с повышением содержания стеклофазы. Причина значительного снижения гидратационной активности шлаков при их частичной кристаллизации обусловлена не только уменьшением доли стекловидной фазы, но и тем, что согласно теории реакционных рядов Боуэна – Барта, частичная кристаллизация шлака сопровождается снижением основности шлакового стекла. Это оказывает

большое влияние на процессы гидратного фазообразования и на формирование структуры искусственного камня из доменных шлаков.

Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- в ходе выполнения работы были изучены и уточнены химический и минералогический составы доменного шлака ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат». По данным изучения элементного состава исследуемый шлак относится к низкоосновным шлакам ($M_{осн}=1,07$).
- среди минеральных кристаллических фаз преобладает мелилит и мервинит. Содержание стеклофазы 85-90%.
- при гидротермальной обработке в образцах без добавки модификатора по данным рентгеноструктурного анализа наблюдалось формирование низкоосновных гидросиликатов тоберморитовой группы. В составах с добавкой модификатора формировались, в основном, высокоосновные гидросиликаты кальция при гидролизе и гидратации мервинита. По данным электронной микроскопии наиболее однородная и упорядоченная структура в образцах без добавок модификатора.
- изученный доменный гранулированный шлак обладает достаточной гидратационной активностью и не нуждается в воде дополнительных модификаторов для получения искусственного камня с достаточно однородной структурой и как следствие хорошими эксплуатационными показателями.

Список использованной литературы:

1. Лапин В.В. К вопросу о кристаллизации шлаков, их фазовом составе и структурах. // *Металлургические шлаки и применение их в строительстве*, - М.: Госстройиздат, 1962. - 546 с.
2. Лапин В.В. Материалы по петрографии шлаков советской металлургии. - М.: Изд-во АН СССР, 1945. - 119 с.
3. Лапин В.В. Петрография металлургических и топливных шлаков. - М.: изд. АН СССР, 1956. - 325 с.
4. Лапин В.В. Строение и фазовый состав доменных шлаков в связи с их практическим применением // *Доменные шлаки в строительстве*. - М.: Стройиздат, 1956. - 256 с.
5. Романенко А.Г. Металлургические шлаки. - М.: Металлургия, 1977. - 192 с.
6. Романенко А.Г., Орнинский Н.В. Переработка доменных шлаков. – М.: Черметинформация, 1971. – 63 с.
7. Антонов Г.И., Недосвитий В.П., Семенко О.М., Кулик А.С., Прокуди В.Ю. Использование металлургических шлаков в технологии доломитовых огнеупоров // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 1996. - № 12. – С. 16- 20.
8. Жило Н.Л. Формирование и свойства доменных шлаков. – М.: Металлургия, 1971. – 120 с.
9. Атлас шлаков. - М.: Металлургия, 1985. - 208 с.
10. Бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов /Волженский А.В., Буров Ю.С., Виноградов Б.Н., Гладких К.В. - М.: Стройиздат, 1969. - 392 с.
11. Есин О.А. О природе жидких шлаков. /*Металлургические шлаки и применение их в строительстве*. - М.: Стройиздат, 1962. - 546 с.

12. Крамер В. Доменные шлаки и шлаковые цементы. / Труды VI Международного конгресса по химии цементов. – М.: Стройиздат, 1964.
13. Краснослободская З.И. Исследование процесса твердения доменных шлаков: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. - Новочеркасск: 1961. - 23 с. // Новочеркасский политехнический институт.
14. Горшков В.С., Александров С.Е., Горшкова И.В. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве / Под ред. В.С. Горшкова. - М.: Стройиздат, 1985. - 273 с.
15. Металлургические шлаки в строительстве / В.И. Большаков, В.З. Борисовский, В.Д. Глуховский, П.В. Кривенко, А.П. Никифоров, С.А. Щербак. – Днепропетровск: Изд-во Приднестровской ГАСА, 1999. – 114 с.
16. Ботвинкин О.К. О многообразии структуры стекол. – М.: Госстройиздат, 1955.
17. Белянкин Д.С., Иванов Б.В., Лапин В.В. Петрография технического камня. - М.: Изд. - во Академии наук СССР, 1952. - 581 с.
18. Говоров А.А. Процессы гидротермального твердения шлаковых дисперсий. К.: Наукова думка, 1976. – 80 с.
19. Смольчик Х.Г. Структура и характеристика шлаков. // Седьмой международный конгресс по химии цемента. – Париж, 1980. - т. 1. - С. 3-17.
20. Кручинин Ю.Д. Влияние температуры на структуру и свойства шлаковых отливок // Вопросы шлакопереработки. - Челябинск, 1960. - 611 с.
21. Кручинин Ю.Д. О зависимости механической прочности шлаков от структуры / Научные доклады высшей школы, Химия и химическая технология. - № 1. - 1958.

22. Кручинин Ю.Д., Семенов П.С., Иванова Л.В. Режим кристаллизации и свойства шлакового литья // Металлургические шлаки и применение их в строительстве, - М.: Госстройиздат, 1962. - 546 с.
23. Ответы на анкету о дендрите, однокристалльном состоянии, металлическом зерне и механизме его роста, Metallurg, № 7 – 8, 1932.
24. Целуйко М.К. Производство и применение в строительстве материалов из доменных гранулированных, отвальных и огненно-жидких шлаков. К.: Изд-во академии архитектуры УССР, 1951.
25. Гиндис Я.П. Технология переработки шлаков. - М.: Стройиздат, 1991. - 280 с.
26. Волярович М.П. Вязкость и кристаллизация доменных шлаков / Переработка и применение доменных шлаков в строительстве. М.: Стройиздат, 1941.
27. Будников П.П., Панкратов В.Л. Гидравлическая активность некоторых кристаллических и стекловидных фаз доменного шлака // Доклады АН СССР. - М.: 1962.- т.146. - С. 115-119.
28. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. -М.: Стройиздат, 1981.- 464с.
29. Боженков П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология. - М.: изд. Ассоциации строительных ВУЗов, 1994. - 267 с.
30. Smolczyk, M.-G. In 7th ICCS. Vol. 1, p. 111-1/3 (1980).
31. Будников П.П., Значко-Яворский И.Л. Гранулированные доменные шлаки и шлаковые цементы. - М.: Промстройиздат, 1953. - 224 с.
32. Вопросы шлакопереработки. – Челябинск, 1971. – 236 с.
33. Зильберг М.К. Взаимосвязь свойств металлургических шлаков в технологии шлакопереработки. /Сб. трудов Свердловский НИИ по строительству, 1963, №10, 87.РЖХ,1964,12М197.
34. Торопов Н.А. О последовательности выделения кристаллических фаз различного состава из силикатных расплавов // Стеклообразное состояние. - М: Изд-во АН СССР, 1963.- С. 117-119.

35. Сатарин В.И. Шлакопортландцемент // В кн. Шестой международный конгресс по химии цементов. - М.: Стройиздат, 1976. - С. 86-90.
36. Семеновкер Н.И., Кашперский М.К. О гидравлических свойствах доменных шлаков // Цемент. - 1941. - № 5. - С. 9-10.
37. Рояк С.М., Школьник Я.Ш. О роли некоторых элементов в формировании структуры шлаков в связи с процессами их гидратации // Науч. Труды НИИ цемента. - М.: Стройиздат, 1977. - Вып 33. - С. 31-44.
38. Рояк С.М., Пьячев В.А., Школьник Я.Ш. Структура доменных шлаков и их активность // Цемент и его применение, 1978, №8. - С. 4-5
39. Пох В.О. О связи щелочных ионов в стеклах различного типа: Сб. Стеклообразное состояние. - М.: Наука, 1971. - С. 354-356
40. Волженский А.В., Иванов И.А., Виноградов Б.Н. Применение зол и шлаков в производственных строительных материалов. - М.: Стройиздат, 1984. - 246 с.
41. Гончаров Ю.И., Иванов А.С., Гончарова М.Ю., Евтушенко Е.И. Особенности фазовой и структурной неравновесности металлургических шлаков // Известия ВУЗов Строительство. - 2002. - № 4. - С. 50-53.
42. Доклады республиканского совещания по вопросам использования металлургических шлаков в строительстве. - К.: Стройиздат, 1961. - 188 с.
43. Виноградов Б.Н. Сырьевая база для производства силикатных бетонов. - М.: Стройиздат, 1971. - 150 с.
44. Боженков П.И. Технология автоклавных материалов. - Л. - 368 с.
45. Рахимбаев Ш.М. Регулирование технических свойств тампонажных растворов. - Ташкент: Изд-во «ФАН» Узб. ССР, 1976. - 160 с.

46. Бабушкин В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона /под ред. В.Б. Ратинова.-М.: Издательство литературы по строительству, 1968.-187 с.
47. Бабушкин В.И., Матвеев Г.И., Мchedlov-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1980. – 409 с.
48. Баженов Ю.М. Многокомпонентные бетоны с техногенными отходами // Современные проблемы строительного материаловедения. Матер.международ. конф. – Самара, 1995. - Ч.4. – С. 3-4.
49. Баженов Ю.М., Аносова Г.В., Стамбулко В.И. Реологические свойства цементных систем с суперпластификаторами. В кн.: Использование неэнергетических ресурсов железорудных предприятий для производства строительных материалов. М., 1983.- С.77-102.
50. Байданов В.В. Ультразвуковые исследования и микроструктура силикатных расплавов / Свойства и структура шлаковых расплавов. – М.: Наука, 1970.
51. Батраков В.Г. Суперпластификаторы в производстве железобетонных конструкций// Бетон и железобетон.-1981 .-№9.- С.7-9.
52. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика.- М: Технопроект. 1998.-768с.
53. Белопухов А.И., Романовская П.Я. Жаростойкие бетоны на шлаковой пемзе // Строительные материалы. – 1966. - №10. – С.22-23.
54. Белянкин Д.С., Лапин В.В., Горохов Н.А. Физико-химические системы силикатной технологии. - М.: Промстройиздат, 1954. - 372 с.
55. Берестнева З.Я., Каргин В.А. О механизме образования коллоидных частиц // Успехи химии. - 1955. - Т. XXIV - Вып.7.-С.249-259.
56. Бибики Е.Е. Реология дисперсных систем.- Л.: Изд-во ЛГУ, 1981.-172с.

57. Бикбау М.Я., Щеглова Н.Н., Максимов М.Б. Декоративная плитка из огненно жидких шлаков металлургического производства. // Строительные материалы. – 1994. - № 9. – С. 20.
58. Бикбау М.Я., Щеглова Н.Н., Максимов М.Б. Утилизация доменного шлака Череповецкого комбината в камнелитые плиточные изделия. // Строительные материалы. – 1995. - № 1. – С. 18.
59. Бирюков А.И., Пинчук В.В. Экспериментальные исследования кри...
60. Бленкс Р., Кеннеди Т. Технология цемента и бетона / Пер. с англ. – М.: Промстройиздат. 1957. – 326 с.
61. Бойкий Г.П. Кристаллохимия. - М.: Высшая школа, 1984. - 296 с.
62. Брон В.А., Хорошавин Л.Б. О зависимости стабилизаторов β - C_2S от положения в периодической системе. /ЖПХ, 1961г, 34, №4, 750 -756.
63. Будников П.П., Гинслинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ.-М.: Стройиздат.-1971.-478с.
64. Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах.- М.: Стройиздат, 1965
65. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашов В.В. Химическая технология вяжущих материалов. - М.: Высшая школа, 1980. - 427 с.
66. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Портландцемент / Минералогический и гранулометрический составы, процессы модифицирования и гидратации / -М.: Стройиздат, 1974. - 328с.
67. Бухман Ю.А. Определение реологических характеристик цементных тампонажных растворов методами капиллярной и ротационной реометрии: Автореф. дисс... канд. техн. наук : 05.15.10.- М, 1975.- 24с.
68. Ваграночные литейные гранулированные шлаки в производстве глиняного кирпича. // Строительные материалы. – 1983. - № 8. – С. 20.
69. Варшал Б.Г., Горбатый Ю.Е., Эпельбаум М.Б. и др. К вопросу о механизме образования новой фазы при гидратации вяжущих веществ //

- Гидратация и твердение цементов: Сб. тр. Урал.н.-и. и проект, ин-т строит, материалов. - Челябинск: 1969. - С. 186-196.
70. Влияние добавки суперпластификатора С-3 и возраста на параметры разрушения цементного камня/ Макридин Н.И., Попов Н.И., Шалыгин Н.П., Максимова И.Н.// Тез.докл. науч.-техн. конф., 24-28 марта, 1997.- Пенза: ПГАСА, 1997.-С.90-92.
- 71.Влияние суперпластификатора С-3 на механическую и электрическую прочность цементного камня/ А.А. Афанасьев, В.В. Кореневский, С.Ю. Писачев, Г.И. Лавренина, Л.Н. Коржова// Цемент.-1988.- №1.- С.16-18.
- 72.Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. -М.: Стройиздат, 1986.-464с.
- 73.Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. - М.: Стройиздат, 1973. - 108 с.
- 74.Вторичные материальные ресурсы черной металлургии: Т. 2: Шлаки, шламы, отходы обогащения железных и марганцевых руд, отходы коксохимической промышленности, железный купорос: Справочник / В.Г. Барышников, А.М. Горелов, Г.И. Пашков и др. - М.: Экономика, 1986. - 344 с.